

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086181

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-275080

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA ELECTRONIC
ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 11.09.2001

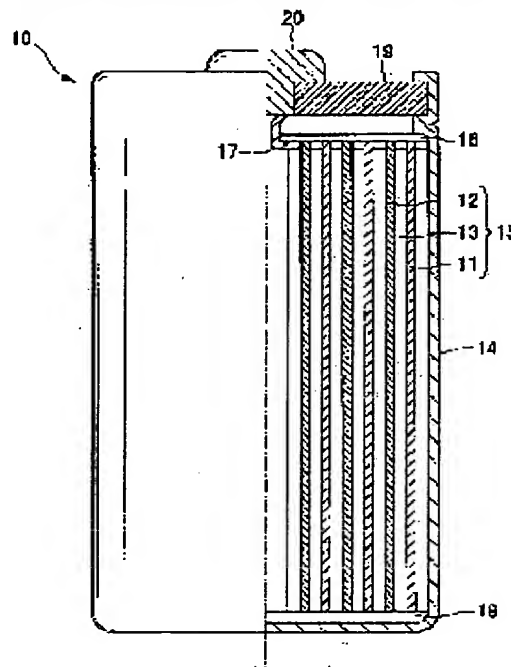
(72)Inventor : TAKEUCHI HAJIME
ENDO SHOTA
AMAMIYA KAZUKI
TANAKA HIROMASA
SAKAI AKIRA
SHIRAKAWA YASUHIRO
OYA YASUMASA

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material and a lithium ion secondary battery, the material being capable of achieving a secondary battery having both a high capacity characteristic and an excellent cycle characteristic when used as a positive electrode material of the battery.

SOLUTION: The positive electrode active material is made of an oxide with a hexagonal system represented by the general formula: $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ wherein M represents at least one kind of metal element having an ion radius greater than Co^{3+} , the metal element having an average valence of 3, with $0.4 \leq x \leq 2.0$, and $0 < y \leq 0.2$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-86181

(P2003-86181A)

(43)公開日 平成15年3月20日(2003.3.20)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テームコード(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

10/40

10/40

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-275080(P2001-275080)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(22)出願日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(71)出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72)発明者 竹内 肇

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

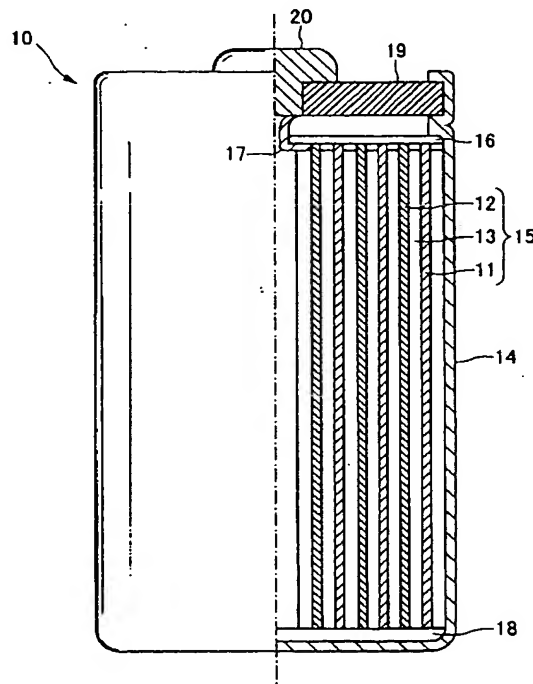
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質およびリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】電池の正極材料として用いた場合に高い容量特性と優れたサイクル特性とを兼ね備えた二次電池を実現できる正極活物質およびリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (但し、Mは Co^{3+} より大きなイオン半径を有する少なくとも1種の金属元素であり、かつ金属元素の平均価数が3価であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.2$) で表わされる六方晶構造の酸化物から成ることを特徴とする正極活物質である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (但し、Mは Co^{3+} より大きなイオン半径を有する少なくとも1種の金属元素であり、かつ金属元素の平均価数が3価であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.2$) で表わされる六方晶構造の酸化物から成ることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ (但し、Mは Co^{3+} より大きなイオン半径を有する2価の金属元素であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.2$) で表わされる六方晶構造の酸化物から成ることを特徴とする正極活物質。

【請求項3】 前記六方晶構造の酸化物の $x = 0.9$ における格子定数 a , c が $2.80 \leq a \leq 2.85$, $3.80 \leq c \leq 14.10$ であることを特徴とする請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項4】 一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (但し、Mは Co^{3+} より大きなイオン半径を有する少なくとも1種の金属元素であり、かつ金属元素の平均価数が3価であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.2$) で表わされる六方晶構造の酸化物から成る正極活物質を含有する正極と、前記正極とセパレータを介して配置された負極と、前記正極、前記セパレータおよび前記負極を収納する電池容器と、前記電池容器内に充填された電解質とを具備することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ (但し、Mは Co^{3+} より大きなイオン半径を有する2価の金属元素であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.2$) で表わされる六方晶構造の酸化物から成る正極活物質を含有する正極と、前記正極とセパレータを介して配置された負極と、前記正極、前記セパレータおよび前記負極を収納する電池容器と、前記電池容器内に充填された電解質とを具備することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 前記六方晶構造の酸化物の $x = 0.9$ における格子定数 a , c が $2.80 \leq a \leq 2.85$, $3.80 \leq c \leq 14.10$ であることを特徴とする請求項4または5記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 前記電解質が有機非水電解液およびゲル状電解質の少なくとも一方であることを特徴とする請求項4または5記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は正極活物質およびその活物質を用いたリチウムイオン二次電池に係り、特に電池の正極材料として用いた場合に電池容量とサイクル特性とのバランスに優れた二次電池を実現できる正極活物質およびリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、比較的に安全なカーボン系負極材料が開発され、さらに分解電圧を高めた非水電解質の開発が進み、高電圧の非水電解液二次電池が実用化されている。特に、リチウムイオンを用いた二次電池は、放電電位が高く、かつ軽量でエネルギー密度が高いという優れた特長から、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ一体型ビデオなどの機器電源としてその需要が急速に拡大している。

【0003】 このリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とから構成されている。

【0004】 上記リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば LiCoO_2 などのリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物などの金属酸化物が一般に用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記リチウムコバルト複合酸化物などの金属酸化物を用いた電池においては、他の2つの複合酸化物を使用した電池と比較して放電電位が高くなり、非水電解液が分解しない電位範囲における放電容量は理論容量の約1/2程度に低下してしまう欠点がある。また希少資源であるコバルトを材料としているため、製造原価が高くなるという問題点もあった。

【0006】 一方、リチウムニッケル複合酸化物を用いた電池においては、理論容量が大きく適度な放電電位が得られる反面、充放電の電池の安定性がリチウムコバルト複合酸化物を用いた電池と比較して劣り実用化に到っていないという問題があった。

【0007】 すなわち、電池の充電状態においては、正極活物質からの脱酸素反応や電解液の酸化反応が起こるが、これらの反応は発熱反応であり、かつ温度が高くなるに従って反応速度が大きくなり発熱量も急増する。したがって特定の温度で上記発熱反応が急激に進行する熱暴走が発生し易く、電池の安全性が損われ易い。

【0008】 一方、上記発熱反応によって阻害され易い電池の安全性を改善する目的で、正極活物質を構成するNi成分の一部をMn, Co, Alなどの金属元素で置換することも試行されているが、容量低下が著しく実用化に至っていない。

【0009】 一方、リチウムマンガン複合酸化物を用いた電池では、上記の置換元素の導入により電池の安全性は向上するが、40℃以上の高温で充放電を繰り返すと電池容量の低下が顕著になるという問題点があった。これらの技術的な問題が解決されない限りリチウムコバルト複合酸化物と代替されることは困難な状況である。

【0010】 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に電池の正極材として用いた場合に

高い容量特性とサイクル特性とのバランスに優れた二次電池を実現することが可能な正極活物質およびその活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】近年、急速に高まっている高容量化の技術的要求に対して、本発明者らは、従来、リチウムコバルト複合酸化物を電池内に有効に充填させる方向で高容量化を目指してきたが、単なる充填の改善のみでは、高容量化に限界があった。そこで本発明者らは、さらにリチウムコバルト複合酸化物系電池で容量を向上させ得る他の実現可能性が高い手段、すなわち、充電終止電圧を上げて正極活物質の単位重量当りの容量を上昇させることにより電池容量を上昇させる手段について検討を行ってきた。

【0012】しかしながら、現在広く使用されているリチウムコバルト複合酸化物を、4.2Vを超える高電位まで充電し放電するという充放電サイクルを繰り返すと、サイクルの進行に伴って容量が著しく低下することが判明した。そのため、電池の容量とサイクル特性とのバランスを改善して両特性を同時に高めるためには、リチウムコバルト複合酸化物に何らかの改善工夫を織り込む必要があった。

【0013】上記課題を解決するために、本発明者らは種々の組成を有する正極活物質を、調製し、得られた正極活物質の組成、添加成分のイオン半径、結晶の格子間隔の大小が電池のサイクル特性や容量特性に及ぼす影響を比較検討した。

【0014】その結果、リチウムコバルト複合酸化物から成る正極活物質において、特に充放電過程において、Coイオンの価数が常に3価に近くなるように価数補償する金属元素またはふっ素Fなどの陰イオン元素を添加したり、Co³⁺よりも大きなイオン半径を有する金属元素MでCoの一部を置換したときに充放電反応に関与するCo³⁺イオンの減少を効果的に防止して電池容量を高くすることが可能になるとともに、充放電に伴う相転移（結晶変態）が減少し、結晶構造の崩壊が少なくなるために電池のサイクル特性が大幅に改善され、容量とサイクル特性とを共に満足する優れた二次電池が得られることが判明した。

【0015】本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明に係る正極活物質は、一般式 $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ …… (1)

（但し、MはCo³⁺より大きなイオン半径を有する少なくとも1種の金属元素であり、かつ金属元素の平均価数が3価であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）で表わされる六方晶構造の酸化物から成ることを特徴とする。

【0016】また、本発明に係る他の正極活物質は、一般式 $Li_xCo_{1-y}MyO_{2-y}F_y$ …… (2)

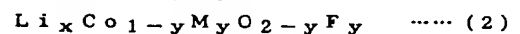
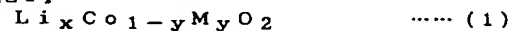
（但し、MはCo³⁺より大きなイオン半径を有する2価の金属元素であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）で表わされる六方晶構造の酸化物から成ることを特徴とする。

【0017】上記各正極活物質において、前記六方晶構造の酸化物の $x = 0.9$ における格子定数 a 、 c が $2.80 \leq a \leq 2.85$ 、 $13.80 \leq c \leq 14.10$ で示す範囲であることが好ましい。

【0018】また、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、前記一般式 $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ （但し、MはCo³⁺より大きなイオン半径を有する少なくとも1種の金属元素であり、かつ金属元素の平均価数が3価であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）で表わされる六方晶構造の酸化物または一般式 $Li_xCo_{1-y}MyO_{2-y}F_y$ （但し、MはCo³⁺より大きなイオン半径を有する2価の金属元素であり、 $0.4 \leq x \leq 2.0$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）で表わされる六方晶構造の酸化物から成る正極活物質を含有する正極と、前記正極とセパレータを介して配置された負極と、前記正極、前記セパレータおよび前記負極を収納する電池容器と、前記電池容器内に充填された非水電解液とを具備することを特徴とする。

【0019】本発明に係る正極活物質の組成を示す前記一般式

【化1】



において、Liの比率 x は負極材料によって大きく変化するものであるが、本発明でLiの添加比率 x を $0.4 \leq x \leq 2.0$ と規定した理由は、下記の通りである。すなわち、 x 値が0.4未満の場合には、金属イオンの配列が乱れ、岩塩構造を有する成分が形成され易く、所望の容量が得られないからである。一方、 x 値が2.0を超えた場合にも、容量が低下してしまう。

【0020】本発明に係る正極活物質の組成において、Coの一部を置換するように添加される金属元素Mは、いずれもCo³⁺よりも大きなイオン半径を有する元素であり、これらの元素は、充放電反応が繰り返された場合においても、Coの価数が常に3価になるように価数を補償して充放電反応に関与するCo³⁺イオンの減少を防止して容量を高くするために添加される。

【0021】また、これらのM金属元素はCo³⁺よりも大きなイオン半径を有するため、六方晶構造を有する複合酸化物の格子間隔もしくはCo-O原子間距離を拡げてCoの電子状態を制御し、高電圧で充放電した場合においても電池のサイクル特性を改善する作用を有する。

【0022】本発明で、サイクル特性が改善できる詳細なメカニズムは不明であるが、下記のように推測してい

る。すなわち、充放電を繰り返すと活物質格子の伸び縮みや相転移（結晶変態）が起こり、やがては結晶崩壊すること、当初活物質表面に存在していた導電助材粒子が、活物質格子の伸び縮みや相転移（結晶変態）が繰り返される間に、活物質表面から離脱して、電子の流れが悪化することがサイクル特性の低下を招くものと考えられている。

【0023】しかるに本発明では、充放電に関与しない金属で、かつイオン半径が大きい金属イオンを導入しているので充放電過程で $\text{Co}-\text{O}$ 原子間距離の変化が小さく、相転移（結晶変態）が減少することが期待できることからサイクル特性が向上する、と考えている。

【0024】すなわち、本発明では Co の価数が常に3価になるように金属イオンを置換するので、従来通りに Co は充放電反応することができる。また、置換しない系に比べ $\text{Co}-\text{O}$ 原子間距離が大きく、充放電過程で $\text{Co}-\text{O}$ 原子間距離の変化が小さいので、静電的な結晶場および結晶場の充放電過程での変化が小さい。

【0025】同様に、 F 系の場合も形式電荷が -1 であり、酸素の -2 の半分であるため、 O に比べて F が Co に及ぼす静電的な結晶場は小さくなる。このため充放電に関与する Co 中の電子のエネルギーが上昇し、充電し易くなる。このため置換による容量低下を抑制することができる。

【0026】上記イオン半径が Co^{3+} のイオン半径よりも大きく、 Co の一部を置換し得る金属元素（ M ）の具体例としては、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} などのIIA族元素、IIIA族元素、IVA族元素、IIIB族元素が例示できる。

【0027】上記金属元素 M の添加量 y は原子比で $0 < y \leq 0.2$ となるように規定される。金属元素 M の Co に対する置換量 y を 0.2 を超えるように過量に添加しても、六方晶構造の酸化物の格子間隔をさらに広げるとは困難であり、充放電反応に関与する Co^{3+} のイオンが減少して電池の容量低下を招くためである。そのため、 M 金属元素の添加量 y は、 0.2 以下とされるが、 $0.01 \sim 0.18$ の範囲がより好ましい。

【0028】前記一般式（1）： $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ なる組成を有する正極活物質においては、 Co の一部を置換する金属元素（ M ）として、価数が3価である金属元素の少なくとも1種または平均価数が3価となるように価数が異なる複数の金属元素を組み合わせて添加する。特に金属元素 M としては、 Sc 、 Y 、 Ga 、 In が好ましい。

【0029】上記のように、平均価数が3価であるような金属元素 M を添加することにより、上記組成における Co の価数を、 M 金属元素の添加量 y に関係なく、常に等しくすることが可能である。

【0030】一方、前記一般式（2） $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}$

$\text{M}_y\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ においては、 Co の価数を補償するために、陰イオン元素としてのふっ素（ F ）を2価の M 金属元素と同一の比率 y で添加している。このように2価の金属元素 M と1価のふっ素（ F ）とを同一の比率 y で添加することにより、上記一般式（2）の組成における Co の価数を、 M 金属元素およびふっ素の添加量に関係なく、常に等しくすることが可能である。上記観点から、一般式（2）の組成を有する正極活物質に添加する M 金属元素としては、2価であるアルカリ土類金属元素が好ましい。

【0031】本発明に係る正極活物質においては、 Co^{3+} イオンのイオン半径より大きい M 金属成分を、 Co の一部を置換するように添加しているため、正極活物質を構成する六方晶構造の複合酸化物の結晶格子間隔および $\text{Co}-\text{O}$ 原子間距離が広がる。

【0032】そのため、一般式（1）、（2）の組成を有する正極活物質が、ほぼ放電状態にあつて Li の原子比 x が 0.9 になった時点における格子定数 a 、 c がそれぞれ $2.80 \leq a \leq 2.85$ および $13.80 \leq c \leq 14.10$ を満足する範囲となり、 M 金属元素を添加しない LiCoO_2 と比較して格子定数 a 、 c が大きくなる。

【0033】本発明の正極活物質は以下のようにして製造することができる。すなわち、水酸化コバルト、酸化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルトおよび置換金属元素 M の酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、および炭酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウム、さらに必要に応じて弗化リチウム、弗化アンモニウム粒子を十分に混合し、大気雰囲気もしくは酸素雰囲気中で温度 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で焼成する。得られた粉末を粉砕、篩分けし、さらに必要に応じて分級処理することにより本発明に係る正極活物質を製造することができる。

【0034】特に、コバルトと、これを置換する M 金属元素やふっ素成分との混合精度を高めて均一な組織形態および粒径分布を有するリチウムイオン二次電池用正極活物質を得るためには、活物質成分となるリチウム塩、コバルト塩、置換金属元素 M などの金属塩を分散媒中に分散または溶解せしめて金属塩スラリーや溶液を調製し、このスラリーや溶液を噴霧乾燥して粒子状材料としたり、共沈反応により処理して粒子状沈殿物を得たりして成分元素の混合状態を適正に制御することが重要である。そして得られた生成物を焼成することにより、各元素の混合性が向上した正極活物質が得られるので好ましい。

【0035】上記リチウム塩としては炭酸リチウム、水酸化リチウムが特に好適に用いられる。また、コバルト塩としては、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 の酸化物のほか水酸化コバルトが好適に使用できる。

【0036】また、金属塩スラリーに用いられる分散媒

としては、水のほか各種アルコール、ケトン系溶媒などの有機溶媒を用いることができる。この際、金属塩が分散媒に対して不溶性または難溶性を有するような組合せにすることが望ましい。

【0037】本発明に係る正極活物質を製造する際に構成元素の混合状態を制御する具体的な方法として、以下のような方法を適用することができる。すなわち、活物質構成成分を含有した金属塩を分散媒中に分散せしめ、スラリー中の金属塩の99%累積頻度粒径(D99)が5 μ m以下である金属塩スラリーを調製する工程と、上記金属塩スラリーを噴霧乾燥して凝集粒子を調製する工程と、上記凝集粒子を焼成する方法が適用できる。

【0038】上記99%累積頻度粒径(D99)の測定機器としては、湿式の試料についても使用できる前記のレーザ光散乱型粒度分布計を使用することができる。上記のように金属塩スラリーを構成する金属塩粒子の99%累積頻度粒径(D99)を5 μ m以下と微粒子化することにより、焼成時に成分元素の拡散が容易迅速に進行し、均一な活物質組成体が得られる。上記D99値が5 μ mを超えるように粗大な金属塩を含有すると、活物質における成分元素の均一で微細な混合状態が得られない。

【0039】また、金属塩スラリーを構成する金属塩粒子の粒度調節を効果的に行うためには、金属塩混合スラリーを100MPa以上の圧力で分散ノズル部に送り、この分散ノズル部で起こる乱流による衝撃波や超音波振動によって金属塩を粉砕することが好適である。上記金属塩スラリーの分散ノズル部への送給圧力が100MPa未満の場合には、金属塩の粉砕効果が不十分となり所定のD99値が得にくくなる。粉砕された金属塩粒子表面は反応活性が大幅に高まり、焼成時の合成反応が促進されるため、上記粉砕操作は極めて有効である。

【0040】このようにして得られた金属塩スラリーを噴霧乾燥することにより凝集粒子状の均一組成物を得ることができる。噴霧乾燥法としては、乾燥用気流中で回転するディスク上に金属塩スラリーを滴下して分散させるディスク方式あるいはノズル方式のスプレードライを採用することができる。この凝集粒子状の均一組成物を焼成することにより所望のリチウムイオン二次電池用正極活物質が得られる。

【0041】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記のように調製した正極活物質および導電助剤をバインダー等とともに混合したものを集電体上に塗布し加圧成形して保持した正極と、負極活物質を有する負極とを、セパレータおよび非水電解液を介して電池缶内に対向するように配置して構成される。

【0042】ここで上記導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が使用される。また、バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリふつ化ビニリデン(P

VDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(E PDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を使用することができる。

【0043】また、上記正極は、例えば前記正極活物質およびバインダーを適当な溶媒中に懸濁せしめ、この懸濁物を集電体に塗布・乾燥した後プレスを圧着することにより製作される。ここで上記集電体としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

【0044】なお、上記正極用電極を作製するに際して、活物質と電解液との接触状態を制御する観点から、電極シート中の活物質に適当量および適正サイズの空孔を設けておくことが好ましい。すなわち空孔が全く存在しない場合には、電解液と活物質との接触割合が小さくなり高温特性は向上する反面、電池反応そのものが起こりにくくなり、電池のレート特性が低下する。

【0045】逆に、空孔率が過大になると、電解液と活物質との接触割合が大きくなり、電池反応が起こり易くなり、電池の容量特性、特にレート特性は向上する反面、高温特性は維持できない傾向がある。

【0046】上記空孔率は上記観点から5~80%の範囲に設定されるが、10~60%の範囲がより好ましい。さらには10~50%の範囲が好ましい。上記空孔率は、集電体表面に活物質材を塗布した後に加圧成形して電極を形成する際の成形圧力を調整することにより活物質層の分散度合いを制御して調整できる。

【0047】また上記空孔率は、活物質材に添加するバインダー量を適正に調整することによっても調整できる。すなわち、バインダー量が増加すると空孔率は減少し電池反応自体が起りにくくなる一方、バインダー量が減少すると空孔率が増加し、電池の高温特性が維持できない傾向が確認されている。なお、適正なバインダー量は、バインダーの種類や正極活物質の粒径等によって異なり、一律に規定することは困難である。上記活物質の空孔率および空孔分布は、例えば水銀注入式空孔分布測定装置(オートポア)等によって測定することが可能である。

【0048】一方、負極の活物質としては、例えばリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質やカルコゲン化合物を含む物質や軽金属から成る活物質を使用することができる。特にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質またはカルコゲン化合物を含む負極を使用することにより、二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するため、特に好ましい。

【0049】ここで上記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質としては、例えばコークス、炭酸繊維、熱分解気相炭素物質、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)またはメソフェーズ球状カーボンの焼成体等が使用される。特に、重質油を温度2500℃以上で黒鉛化した液晶状のメソフェーズピッチ系炭

素繊維、メソフェーズ球状カーボンを用いることにより、電池の電極容量を高めることができる。

【0050】また前記炭素物質は、特に示差熱分析で700℃以上に、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折(XRD)による黒鉛構造の(101)回折ピーク(P₁₀₁)と(100)回折ピーク(P₁₀₀)との強度比P₁₀₁/P₁₀₀が0.7~2.2の範囲内にあることが望ましい。このような回折ピークの強度比を有する炭素物質を含む負極は、リチウムイオンの急速な吸蔵・放出が可能であるため、特に急速充放電を指向する前記正極活物質を含む正極との組合せが有効である。

【0051】さらに前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン(TiS₂)、二硫化モリブデン(MoS₂)、セレン化ニオブ(NbSe₂)等を使用することができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、二次電池の電圧は低下するものの負極の容量が増加するため、二次電池の容量が向上する。さらに負極内でのリチウムイオンの拡散速度が大きくなるため、特に本発明で使用する正極活物質との組合せが有効である。

【0052】また、負極に用いる軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などが例示できる。

【0053】さらに、リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を含む負極は、例えば前記負極活物質および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後にプレス圧着することにより製作される。上記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などから形成したものを用いる。またバインダーとしては例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリふっ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等を使用することができる。

【0054】また上記セパレータは、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等から形成される。

【0055】非水電解液としては、非水溶媒に電解質(リチウム塩)を溶解させた溶液が使用される。

【0056】非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等の環状カーボネートやジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状カーボネートやジメトキシエタン(DME)、ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテルやテトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)等の環状エーテルやクラウンエーテル、γ-ブチロラクトン(γ-BL)等の脂肪酸エステルやアセ

トニトリル(AN)等の窒素化合物やスルホラン(SL)やジメチルスルホキシド(DMSO)等の硫化物を例示できる。

【0057】上記非水溶媒は単独で使用しても、2種以上混合した混合溶媒として使用してもよい。特に、EC、PC、γ-BLから選ばれる少なくとも1種からなる物や、EC、PC、γ-BLから選ばれる少なくとも1種とDMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも1種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

【0058】また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を含む負極活物質を用いる場合に、負極を備える二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCとγ-BL、ECとPCとMEC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとMEC、PCとDMC、PCとDEC、またはECとDECとからなる混合溶媒を用いることが特に好ましい。

【0059】電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六ふっ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ほうふっ化リチウム(LiBF₄)、六ふっ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビストリフルオロメチルスルフォニルイミドリチウム[LiN(CF₃SO₂)₂]等のリチウム塩が例示できる。特に、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂を用いると導電性や安全性が向上するため望ましい。

【0060】これらの電解液の非水溶媒に対する溶解量は0.1~3.0モル/lの範囲に設定することが望ましい。電解液濃度が3.0モル/lを超える高リチウム塩濃度では、正極活物質と電解液との反応が高温域で活発となり、電池の安全性が低下するために好ましくない。

【0061】また上記液状の非水電解液の代わりにゲル状の高分子マトリックス中に電解質成分を分散させたゲル状電解質を用いることにより、電池の安全性を高めることが可能である。上記ゲル状電解質のマトリックスを構成する高分子材(ポリマー)としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエチレンオキサライド(PEO)、ポリ塩化ビニル(PVC)およびポリアクリレート(PMA)から選択される少なくとも1種の高分子を用いることができる。また電解質としては上記電解質を挙げることができる。

【0062】上記ゲル状電解質を用いた場合、電池特性については大きな変化はないが、高分子材(ポリマー)が電解質成分を保持する機能の他に電解質成分を相互に結着する機能をも有しているため、液状の非水電解液と比較して液もれが発生しない。また、可燃性材料ではないため、異常な充電操作を実施した場合においても、爆

発や発火のおそれがなく、電池の安全性を高める可能性がある。さらに、非水電解質と比較して容積を低減できるため、電池を小型化する余地もある。

【0063】上記構成に係る正極活物質およびその活物質を用いたリチウムイオン二次電池によれば、 Co^{3+} イオンよりイオン半径が大きな所定価数の金属元素で Co の一部を置換した組成またはふっ素を含有した組成を有しているため、高電圧で充放電を繰り返しても容量の低下が少なく優れたサイクル特性が得られるとともに、上記置換金属元素やふっ素成分によって Co^{3+} の価数が補償される結果、充放電反応に関与する Co^{3+} イオンの減少が防止できるため、高い容量特性と優れたサイクル特性とを兼ね備えた二次電池を実現することが可能になる。

【0064】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態について以下に示す実施例を参照して、より具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨および請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲を逸脱しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0065】下記に示すような手順に従って、図1に示すような各実施例および比較例に係る正極評価用リチウムイオン二次電池を作成し、その特性を比較評価した。

【0066】[正極活物質の調製]

実施例1～10および比較例1～2

正極活物質組成が表1左欄に示す組成となるように酸化コバルトと各置換金属塩と弗化リチウムと Li_2CO_3 とを純水中に分散せしめ、固形分濃度が15質量%の金属塩スラリーを調製した。この金属塩スラリーを100 MPaに加圧した状態で湿式粉砕機（ナノメーカー：ナノマイザー株式会社製）に供給して金属塩を粉砕し、その粒度を調整した。

【0067】ここで上記湿式粉砕機は、対向する一対の噴射ノズルを備え、この噴射ノズルより所定圧力で金属塩スラリーを超高速で噴射させ、対向して噴射された金属塩スラリーの衝突による衝撃力によって金属塩を粉砕する装置である。そして、この湿式粉砕機による粉砕処理を1回実施した後の金属塩の50%累積頻度粒径（D50値）および99%累積頻度粒径（D99値）を、LEEDES & NORTHROPのマイクロトラックIIにて測定したところ、D50値は1.0～1.2 μm であり、D99値は5.0～5.2 μm であった。

【0068】この粉砕処理した各金属塩スラリーをスプレードライ装置により噴霧乾燥して凝集粒子を調製し、得られた凝集粒子を、さらに温度850℃で10時間焼成した後に、毎分1℃の降温速度で冷却することにより、各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質を調製した。

【0069】[正極電極の作製] 上記の各正極活物質粉

末と導電助剤であるアセチレンブラックとバインダーとしてのテフロン（登録商標）粉末とを重量比80：17：3の割合で混合してそれぞれ正極合剤とした。次に各正極合剤を集電体（ステンレス製鋼）に貼り付けることにより、10mm角×0.5mmの正極をそれぞれ調製した。以降の電池作成作業は、アルゴンガスを充填したグローブボックス内で実施した。

【0070】[負極の作製] リチウム金属箔をステンレス鋼製の集電帯に一体に貼り付けることにより、それぞれ負極を作成した。

【0071】[参照電極の作製] リチウム金属箔をステンレス鋼製の集電体一体に貼り付けることにより、10mm角の参照電極を作成した。

【0072】[非水電解液の調製] エチレンカーボネートおよびメチルエチルカーボネートからなる混合溶媒に、電解質としての LiPF_6 を、その濃度が1mol/lになるように所定量溶解して、実施例1～8および比較例1～2に係る電池用の非水電解液の調製を行った。

【0073】一方、実施例9～10用のゲル状電解質として上記組成の電解質88mol%、ポリアクリロニトリル12mol%とを120℃で混合し、ポリビニリデンフロライド（PVdF）ゲル状電解質を用意した。

【0074】[正極評価用電池の調製] 上記のようにそれぞれ調製した正極、負極、参照電極および非水電解液などの電池部材をアルゴン雰囲気中に置き、これらの電池部材を用いて図1に示すようなビーカー型ガラスセルを備えた各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池をそれぞれ組み立てた。

【0075】各評価用電池1は、図1に示すように、ガラスセル2を電池容器として備え、このガラスセル2内には、20mlの非水電解液3が収容されている。正極4と袋状のセパレータ5内に収納された負極6とは、その間にセパレータ5を介在させた状態で積層され、この積層体はガラスセル2内の前記非水電解液またはゲル状電解質3中に浸漬または充填されている。2枚の押え板7は、その間に前記積層体を挟持して固定している。袋状のセパレータ5に収納された参照電極8は、前記ガラスセル2内の非水電解液またはゲル状電解質3中に浸漬または充填されている。

【0076】また、3本の電極配線9の各一端は、前記ガラスセル2の上面部を貫通して外部にそれぞれ導出される一方、各他端は前記、正極4、負極6および参照電極8にそれぞれ接続されている。このようなガラスセル2に対しては、充放電試験中に大気が内部に侵入しないように密封処理が施されている。

【0077】[電池評価]

（初期容量）上記のように調製した各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池について、0.1Cの電流値で、参照電極と正極との間の電位

差が4.6Vに達するまで充電を行い、引き続き4時間定電圧充電を行った後30分間電流を停止した。次に0.1Cの電流値で正極参照極間の電位差が3Vになるまで定電流放電を行い、この間の放電電氣量を測定した。

【0078】また各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池の初期充電時に正極活物質の組成が $\text{Li}(\text{CoM})_2(\text{OF})_2$ から $\text{Li}_{0.9}(\text{CoM})_2(\text{OF})_2$ に変化するまで定容量充電を実施した時点でセルを解体して正極活物質の一部を取り出してX線回折法(XRD法)を使用して六方晶構造を有する複

合酸化物の格子定数 a 、 c をそれぞれ測定した。
【0079】さらに、非水電解液を用いた電池として前記のように調製した各正極活物質を使用して図2に示す構造を有する各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池10をそれぞれ作製した。なお、二次電池を構成する負極用活物質としては、黒鉛化MCF(メソフェースピッチ系炭素繊維)を用いた。また、正極および負極用バインダーとしては、PVDFを用いた。さらに正極集電体としてはアルミニウム箔を用いる一方、負極集電体としては銅箔を用いた。

【0080】すなわち、各リチウムイオン二次電池10において、ステンレスからなる有底円筒状の電池容器14は底部に絶縁体18が配置されている。電極群15は、前記電池容器14に収納されている。前記電極群15は、正極12、セパレータ13および負極11をこの*

*順序で積層した帯状物を前記負極11が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造に形成されている。前記セパレータ13は例えば不織布、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成される。

【0081】前記電池容器14内には、非水電解液(実施例1~8および比較例1~2)が収容されている。中央部が開口された絶縁封口板19は、前記電池容器14の上部開口部に配置され、かつ上部開口部付近を内部にかしめ加工することにより前記絶縁封口板19は電池容器14に液密に固定されている。正極端子20は、前記絶縁封口板19の中央に嵌め合されている。正極リード17の一端は、前記正極12に、他端は前記正極端子20にそれぞれ接続されている。前記負極11は、図示しない負極リードを介して負極端子である電池容器14に接続されている。

【0082】上記のように調製した各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池について、0.1Cの電流値で電位差が4.6Vとなる定電圧で充電を行い、さらに0.1Cの電流値で電位差が3Vになるまで放電を行う充放電サイクルを30回繰り返した後における放電容量の1サイクル目の初期放電容量に対する割合をサイクル維持率として測定した。

【0083】各測定結果を下記表1に示す。

【0084】

【表1】

試料No.	正極活物質組成	格子定数		電解質(非水溶媒)	放電容量 (mAh/g)	サイクル維持率 (%)
		a (Å)	c (Å)			
実施例 1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	2.81	13.90	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	148	90
実施例 2	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	2.84	14.05	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	143	93
実施例 3	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_2$	2.83	13.82	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	144	90
実施例 4	$\text{LiCo}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_2$	2.84	14.05	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	148	91
実施例 5	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Tl}_{0.1}\text{O}_2$	2.84	14.07	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	147	92
実施例 6	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	2.84	14.00	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	146	90
実施例 7	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	2.84	14.08	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	144	88
実施例 8	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Hf}_{0.1}\text{O}_2$	2.84	14.05	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	145	92
実施例 9	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	2.81	13.90	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$ ゲル	144	87
実施例 10	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	2.84	14.00	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$ ゲル	142	85
比較例 1	LiCoO_2	2.78	13.77	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	150	60
比較例 2	$\text{LiCo}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	2.86	14.22	$\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{MEC})$	131	93

【0085】上記表1に示す結果から明らかなように、Coの一部を置換するM金属元素およびふっ素(F)の含有量を適正な範囲に規定した正極活物質を用いた各実施例に係る電池においては、初期容量が143~148mAh/gと高く、またサイクル維持率が良好であり、優れた容量特性とサイクル特性とを兼ね備えていることが判明した。

【0086】一方、M金属元素およびF成分を含有して

いない従来の LiCoO_2 を使用した比較例1においては容量は高いが、相転移を防止する効果およびCoに対する価数補償効果が得られないため、サイクル特性が低下することが再確認できた。また活物質に含まれるM金属成分およびF成分の含有量が本発明で規定する範囲外となる比較例2の電池では、容量およびサイクル維持率が共に低下しており、電池特性が十分ではないことが確認できた。

15

【0087】

【発明の効果】以上説明の通り、本発明に係る正極活物質およびその活物質を用いたリチウムイオン二次電池によれば、 Co^{3+} イオンよりイオン半径が大きな所定価数の金属元素で Co の一部を置換した組成またはふっ素を含有した組成を有しているため、高電圧で充放電を繰り返しても容量の低下が少なく優れたサイクル特性が得られるとともに、上記置換金属元素やふっ素成分によって Co^{3+} の価数が補償される結果、充放電反応に関与する Co^{3+} イオンの減少が防止できるため、高い容量特性と優れたサイクル特性とを兼ね備えた二次電池を実現することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】正極評価用のリチウムイオン二次電池の構造を示す断面図。

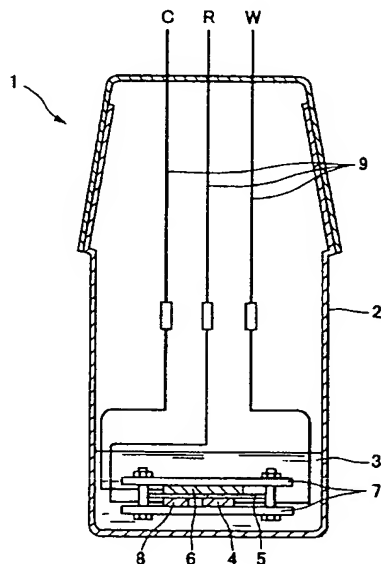
【図2】本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造例を示す半断面図。

【符号の説明】

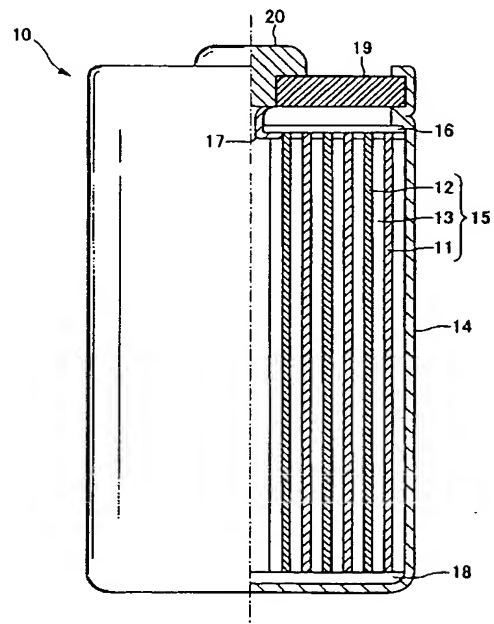
1 評価用（リチウムイオン二次）電池

- 2 ガラスセル（電池容器）
 3 非水電解液、ゲル状電解質
 4 正極
 5 セパレータ
 6 負極
 7 押え板
 8 参照電極
 9 電極配線
 10 リチウムイオン二次電池
 11 負極
 12 正極
 13 セパレータ
 14 電池容器
 15 電極群
 16 絶縁紙
 17 正極リード
 18 絶縁体
 19 絶縁封口板
 20 正極端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 昌太

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
 式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 雨宮 一樹

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
 式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 田中 弘真
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 酒井 亮
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 白川 康博
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 大屋 恭正
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL04 AL06
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ17 HJ02 HJ04
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB05
CB07 CB12 FA05 FA19 HA02
HA04